

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

XP-002141923

AN - 1976-62049X [33]

CPY - KANE

DC - E36 J01 P34 Q12

FS - CPI;GMPI

IC - A61L9/06 ; B01D53/34 ; B01J23/40 ; B60H3/00

MC - E31-N04 E35-S J01-E03 J01-G03 J04-A02

M3 - [01] C810 C106 M782 Q508 R044 R043 M411 M902

- [02] A425 A940 A980 C730 C108 C803 C802 C807 C805 C804 C801 A119 A400  
M782 Q507 Q508 R043 M411 M902

PA - (KANE ) KANEBO LTD

PN - JP50036361 A 19750405 DW197633 000pp

- JP54017311B B 19790628 DW197930 000pp

PR - JP19730087115 19730802

XIC - A61L-009/06 ; B01D-053/34 ; B01J-023/40 ; B60H-003/00

AB - J50036361 An app. for cleaning air in the passenger area of an automobile has a filter for acid gas removal, a layer of activated C, a heat exchanger, and a honeycomb catalyst for CO removal. In an example, activated C was impregnated with an aq.  $\text{KMnO}_4$  soln and dried, 1 kg of which was packed in a container, and 50 ppm  $\text{SO}_2$  was passed through. The  $\text{SO}_2$  was completely removed from the gas.

- The CO-removing honeycomb was prepd. by coating a cordierite honeycomb (diam. 98 and height 75 mm) with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Pd. The concn. of CO passed through the honeycomb was decreased from 50 to <1 ppm at 80-5 degrees.

IW - APPARATUS PURIFICATION AIR PASSENGER AREA CAR COMPRISE FILTER ACTIVATE CARBON HEAT EXCHANGE HONEYCOMB CARBON REMOVE CATALYST

IKW - APPARATUS PURIFICATION AIR PASSENGER AREA CAR COMPRISE FILTER ACTIVATE CARBON HEAT EXCHANGE HONEYCOMB CARBON REMOVE CATALYST

NC - 001

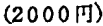
OPD - 1973-08-02

ORD - 1975-04-05

PAW - (KANE ) KANEBO LTD

TI - Appts for purifying air in the passenger area of a car - comprising filter, activated carbon, heat exchanger and honeycomb carbon monoxide removal catalyst

*patent application*



**公開特許公報**

昭和48年8月2日

48 0871-15

方家

B01J 23/56

近時大気汚染による被害が激増しており、特に、自動車排気ガスによる被害は著しい。今日排気ガス中の一酸化炭素、炭火

アや窓の開放により室内が汚染空気で充満された場合は、速やかに有害ガスを無害化すべきである。

即ち、従来より排気ガスの濃度規制等に見られる如く、発生源からこれら有害ガスを防止する事は考慮されてきたが、逆に運転者や乗客の健康は見過されてきた感がある。敢てこの思想に近い事例を取り上げるならば、室内空気を小型ファンを介してして活性炭等の吸着層に循環流通せしめ脱臭を行なう方法がある。しかしながら、最も健康管理上実施しなればならない一酸化炭素の除去無害化に關しては、製品はあらか提案もなされていない現状である。

本発明者等はこの点に鑑み室内空気の一酸化炭素濃度を環境基準値以下に抑制すべく酸化触媒の開発及び該触媒の装置化を探究し、本発明を完成したものである。

即ち、本発明の目的は換気として室内へ取入れる外気及び又は、室内空気中に含有される有害ガス、とりわけ一酸化炭素を安全な低濃度域まで減少せしめる方法を提供す

-8-

水素、窒素酸化物等の濃度規制がなされ、その防止対策として具体的にはエンジンの改良、接触酸化又は、還元触媒の適用等が試みられているものの、未だ不完全な現状である。又、例えば排気ガス規制値に達する技術が開発された場合に於いてさえ、自動車台数の増加に伴い、都市部に於ける交通渋滞時やトンネル内の走行時等には、局部的には、非常な高濃度の有害ガス界囲気になる事は避け難い。この事は、実際に自動車運転する者や同乗者は常に危険にさらされている事を意味し、健康管理上見逃すわけにはいかない。とりわけ有害ガスの中でも一酸化炭素による被害は大きく、大量の交通流の中での運転者は血液中にかなりのCOへモグロビンが形成されることによる健康阻害はもとより、運転能力の低下を引起し、ひいてはそれが交通事故につながる恐れもある。通常、狭い車内の換気は外気を取り入れることによりなされているが、車外の空気が汚染されている現状では換気さえも満足に行えない有様である。又、ド

-9-

るにある。他の目的は、有害ガスを安全な低温領域に迄減少せしめる自動車用空気浄化装置を提供することにある。

該目的は、第1図に示す如く、外気及び、又は循環室内空気を吸排気機構により、酸性ガス除去フイルター層、活性炭充填層、熱交換器、及び一酸化炭素除去フイルター層を順次通気せしめる事により達成される。本発明者等は上述した外気及び又は室内循環空気中の一酸化炭素を効率よく無害化するための必要条件を追求した結果、少なくとも次の3条件を満たす必要があることを見出した。即ちその条件とは(1) 100°C以下の比較的低温で酸化可能な高活性触媒を使用すること。(2) 浄化すべき空気が触媒フイルターに達する前に、100°C以下に於いて触媒等となる亜硫酸ガス、二酸化窒素、ハロゲン化合物等及びその他の腐埃、オイルミスト等の炭化水素類、その他の有機化合物等を除去しておくこと。(3) 既存の自動車に適用できるコンパクトな装置であり、且つ圧力損失が小さい装置であることの以

-4-

上8点である。

先ず100°C以下の低温で一酸化炭素を酸化除去する必然性は、自動車が行走するための動力に何ら負担をかけずに浄化する必要性から、既存の自動車に付属する熱エネルギーを用いるべきであり、例えばエンジン冷却用のラジエーターから熱水を取り出し、それを熱源とする方法が望ましいと言える。従つて、100°C以下で且つ温度変化が激しい状態に於いても充分高い活性を有する触媒が必要である。本発明者はこの点に着目し、低温活性を有する触媒を検討した結果、白金触媒、例えば白金、パラジウム等が適していることを知つた。

次にこれら白金触媒は、空气中に微量に含まれる酸性ガスにより徐々に活性を失なう事を知り、その防止対策を検討した結果、活性炭担持マンガン酸化物や、イオン交換体等の吸着剤が有効であることを見出した。更に100°C以下の温度では、これら酸性ガスのみならず、通常の空气中に含まれる全ゆる腐埃、オイルミスト、その他の有機化

-5-

合物の付着によつても著しく活性を失うため、これら物質を除去しておく必要がある。この目的に対しては一般のフィルターでは充分ではなく活性炭が有効であり、特に表面積が500㎡/g以上であり、平均細孔径が10~200Åの物が好適に用いられる。

第8に自動車は居住空間を如何に広くするかは工夫が凝らされており付属装置は狭い空間にコンパクトに配置されているので、浄化装置を新たに設置できる場所は極く限られており、何れの車種にも適用出来るには極力コンパクトな装置とすべきである。

又、一酸化炭素、空気温度、走行状態等変動要素が多く、且つ変動幅も大きい。その変動に対し、浄化すべき風量も必然的に対応させる必要がある。例えば、クーラーを使用している場合に於いては、換気に必要な最低限度の量の外気を浄化すべきで、又、室内の一酸化炭素濃度が高い場合には、室内循環空気か、或いは外気を迅速に浄化し、室内の一酸化炭素濃度を安全な濃度迄減少させる必要がある。かように浄化すべき如

-6-

理風量は状況に応じ、著しく変動するものであり、それに対応するためには、圧力損失が小さい触媒フィルター及び装置とすべきである。上記8条件を満たす方法及び装置を検討した結果、次に詳述する方法を採用することにより、始めて満足な結果を得ることが出来た。

先ず一酸化炭素酸化触媒としては、前述の通り白金、パラジウムの如き貴金属触媒が適している。然しながら、従来の貴金属触媒では、一酸化炭素酸化反応を円滑に且つ長期間に亘つて進行せしめるには、通常200℃以上の温度が必要であり、このままでは本発明の目的に対して使用することは出来ない。しかるに本発明等は、100℃以下の比較的低温度に於ける酸化活性を有する触媒の調整法に関し研究を重ねた結果、貴金属化合物、例えば塩化白金酸、塩化パラジウム等を溶解し、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ等の担体に含浸又は被覆せしめた後、200℃以下の温度で還元し、次いで酸素含有雰囲気、例えば空気中にて

-7-

到達する前に斯かる物質を除去する必要がある。この防止対策として活性炭及び酸性ガス除去剤を用いる事が有効であることを知つた。酸性ガス除去剤とは、酸性ガスを化学的吸着、或いは物理的吸着により吸着除去し得る能力を有する物の総称であり、例示するならば、陰イオン交換樹脂、陰イオン交換繊維、活性炭、活性炭繊維等がある。陰イオン交換樹脂に於いては、強塩基型或いは弱塩基型の何れも適用可能であるが、除去効果を考慮するならば強塩基型が好ましい。又、表面積の大きい所謂MR型樹脂に比して好結果を与えることを見出し、これら方法については既に提案した。しかるにその後行なつた研究の結果、これらの樹脂は、貴金属触媒に対して好ましくない影響を与える場合のあることを見出した。特にマンガン吸着せしめたイオン交換樹脂は、亜硫酸ガスの除去には極めて優れた素材であるが、同時に貴金属触媒に対し、被毒性の物質を放出することがあり、好ましくない。

-9-

120-180°Cで熱処理を施すことにより目的に合致する触媒を得る事ができた。但し、空気を利用する場合に存在する塵埃その他の有機化合物等を除去してかかないと触媒活性がむしろ低下する事さえ起る場合があるので注意が必要である。

又、還元は水素等による乾式法、及びホルマリン等による湿式法の何れも好適に用いる事が出来るが、その場合の温度が200°Cで行なり事が肝要である。又、熱処理温度も厳密に調節する事が必須であり、処理時間については実質1時間以上、好ましくは10時間以上行なえば充分である。熱処理温度が該範囲の下限をはずれた場合は耐久性に乏しく、又、上限を越えた場合は活性が著しく低下するため本発明方法に用いる事は出来なくなる。

斯して調整された貴金属触媒を以つてして浄化すべき汚染空気中に亜硫酸ガスを始めとする酸性ガス及び塵埃、オイルミストその他の有機化合物が存在するとその活性は餘々に低下するため、触媒フィルターに

-8-

即ち、最も望ましい方法としてはマンガンを酸化物を活性炭炭に担持せしめたものを用いる方法であり、この物は過マンガンを酸カリウム水溶液に活性炭炭を浸漬し、吸着せしめた後乾燥して得ることができる。

又、他の塵埃、オイルミスト等種々の有機化合物の除去に対しては、通常の活性炭が有効であり、圧力損失が過大にならない限り粒度の小さい物で、オイルミスト等の除去能力の高い物を適宜選ぶ事ができるが、何れの場合も比表面積が500 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上、平均細孔径が10~20 $\text{\AA}$ の物が適している。

第8の要件である圧力損失の小さいコンパクトな触媒フィルターは、従来の粒状触媒の使用は全く不適當であり、ハニカム状構造物に、触媒を付着せしめたものを通してゐる。~~ハニカム状構造物に、触媒を付着せしめたもの~~ハニカム状構造物とは、断面積1~25 $\text{cm}^2$ 程度の細孔の集合体であり、空間率20~90%程度である所謂ハニカム状の構造を有するものである。材質及び細孔の断面形状により限定さ

-10-

れるものではない。即ち第2図の(a)~(d)に示されている様に、正方形、三角形、変形三角形、六角形、或いはその他の形状の何れであつても何ら障害をないが、六角形のものが最も有利である。但しこれら細孔の断面積はコンパクトな装置とするために1~25 $\text{cm}^2$ の範囲内にあることが望ましく特に2~10 $\text{cm}^2$ であるものが好適に用いられる。次に空間率は20~90%のものが望ましいが、材質及び製造方法により材質の厚みが限定されるため、通常80~80%のものであれば充分に利用し得る。又、全体の形状としては第2図の(a)~(d)の如く、直方体、立方体、或いは円柱形等、設置方法によつて任意に選べば良い。

次に材質としてはセラミックスのみならず、ガラス或いはその他の無機化合物、更にプラスチックの如き有機化合物でも用いる事ができる事は本発明の特徴の一つである。即ち100°C以下で反応できるためである。

これらハニカム状構造物に貴金属触媒を付

-11-



る場合は接着剤を用いて融媒の既に付着しているアルミナ等の担体を接着するのが有利である。接着剤の選定は、ヘニカムの染料、及び担体の素材等によつて異なるが一般には、エポキシ系接着剤、ポリ酢酸ビニル系接着剤、ポリアクリル酸エステル系接着剤、ゴム系接着剤、ポリスチレン系接着剤、ポリ塩化ビニル系接着剤、ポリ塩化ビニリデン系接着剤、ポリビニルエーテル系接着剤、ポリビニルアセタール系接着剤、フェノール樹脂系接着剤、ウレタン系接着剤、不飽和ポリエステル系接着剤、ポリビニルアルコール系接着剤、ポリブタジール系接着剤等が使用可能である。ヘニカム状構造物にこれら接着剤を付着せしめた後、前記担体付融媒を、サンドブラスト法で振りかけるか、或いは高電圧（5万～15万ボルト）をかけ、静電気により均一に付着せしめるか、或いは不活性ガスにより流動化状態にし、この中に接着剤を付着せしめたヘニカム状構造物を浸漬せしめる等の方法によつて融

-18-

着せしめる方法としては、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、珪藻土その他の担体をヘニカムに付着せしめた後に貴金属塩の溶液に浸漬、含浸せしめた後に還元する方法、或いはブラスチクス等の比較的耐熱性の低い材質の場合には粉末乃至微小粒状の前記担体に先ず融媒を付着せしめた時、ヘニカム状構造物に接着剤等を用いて付着せしめる方法等があり、何れも効果的に採用する事が出来る。

例えば、コージュライト製ヘニカムの如き耐熱性の高い材質の場合には、アルミナ水和物の水分散液に浸漬、付着せしめた後、乾燥し、徐々に昇温しながら高くとも600℃、好ましくは500℃で焼成した後貴金属塩溶液に浸漬、含浸後還元する。又、ガラス製のヘニカム状構造物を酸処理し、シリカ成分を90%以上にしたものの耐熱性が高く、同様の方法によつて融媒フイルターとして利用することが出来る。

次にブラスチクス製等の比較的耐熱性の低いヘニカム状構造物に融媒を付着せしめ

-19-

気は熱水を媒体とする熱交換器6によつて50〜100°Cに加熱された後、一酸化炭素除去フィルター7に通し、一酸化炭素を強化し、清浄化された空気を室内へ導入する。酸性ガス除去フィルター8、及び触媒を有する一酸化炭素除去フィルター7は圧力損失を極力抑える必要上、ハニカム状構造物が最も優れている。処理風量は通常換気に必要な最低限度の0.1 m<sup>3</sup>/分乃至5 m<sup>3</sup>/分程度と考えられるが、これも車種による変動要因であり、切換、調節機構を設けて適宜選択出来る様考慮出来る。除塵フィルター1は紙製、布製、或は不織布等で種々の素材の物を利用することが出来る。又、浄化箱(1)は主として吸着によつて有害成分を除去するものであり、出来るだけ温度の低い箇所に設置することが望ましい。熱交換器6の熱源としてはラジエーターの冷却水を循環せしめる方法が最も簡便であるが、その他の自動車に付随する全ての熱源を有効に利用することが出来る。即ちエンジン本体、或は排気ガスパイプ等をもも

-15-

媒を付着せしめることが出来る。斯くして得られた触媒付ハニカム状構造物を拡大して示したものが第8図であり、ハニカム細孔内に触媒担持担体が付着している様子を示している。

又、該方法は酸性ガスフィルターについても応用することが出来る。即ちマンガン酸化物を担持した活性炭を5、好ましくは10メッシュ以下とした後、上述せる方法でハニカム状構造体に付着せしめて用いるれば、粒状炭又は破砕炭そのままで用いるよりも遙かに圧力損失の小さいフィルターを得ることが可能となる。

次に上述の要件を図面を以つて更に説明する。第1図に浄化装置の一例を示す。外気及び又は室内循環空気は吸排気機構8によつて除塵フィルター1を通して浄化箱(1)2に導入され、酸性ガス除去フィルター層8によつて亜硫酸ガスを始めとする酸性ガスを除去し、更に残留するその他の塵埃、オイルミスト等を活性炭充填層4で除去した後浄化箱(1)5へ導入する。導入された空

-14-

# 実 施 例 1

市販の活性炭「白鷺G」(武田薬品工業製 4~6メツシユ)を浴比1:10の割合で過マンガン酸カリウム0.4mol/lの水溶液に室温下で24時間浸漬した後、水洗100°Cで乾燥して金属マンガンを換算して約7μmol/g(活性炭)を保持する活性炭担持マンガ酸化物を得た。該活性炭約1kgを浄化箱に充填し、亜硫酸ガス約50pphmを含有せしめた空気を1m<sup>3</sup>/minの風量で流した。該フイルターとの接触時間は約0.02秒であつたが、亜硫酸ガスはほぼ100%除去されていた。なお亜硫酸ガス濃度は電気化学計器製大気中SO<sub>2</sub>測定装置QR-20形を用いて測定した。

# 実 施 例 2

細孔断面積が約8m<sup>2</sup>の正方形で、壁の厚さ約0.8mm、全体の大さは直径約93mm、高さ75mmの円柱形で空間率約72%のコージュライト製ハニカムをアルミナ水和物ゲル水分散液に浸漬後、120°Cで5時間、250

—17—

用可能である。

次に本装置を実際に自動車に配置する方法としては、例えば第4図の如くエンジンルーム内に格納し、ラジエーターの冷却水を熱源として利用する様配管する。又、換気用に取り入れられる外気及び室内循環空気の何れをも浄化出来る様バルブを設け調整可能な形に出来る。或は、第5図の如く、車体に装備されたヒーター9又はクーラー10を通して清浄空気を室内へ放出する様にすれば極めて合理的であり、好ましい方法である。

上述した如き本発明による浄化装置及び方法を自動車に適用し、実施する事により、走行中に車内に入る空気に含まれる一酸化炭素はもとより、亜硫酸ガス、二酸化窒素等の酸性ガス、更にはオイルミスト、他の有機化合物等が除去され、これらによる人体への悪影響を阻止する事が可能となる。又、悪臭、その他塵埃も除去され、快適なドライブを可能ならしめるものである。以下実施例によつて説明する。

—16—

いたヘニカムを装着して浄化箱④を作成し、エンジンルームに設置した。浄化箱①と④をフレキシブルパイプで連結し、浄化箱④を出た空気を室内に流入する様にした。外気が流入する量が約0.8 m<sup>3</sup>/minとなる様第4図の如く吸気装置を浄化箱①と④の間に設置してテストした。

浄化箱④の熱交換器を作動させずに走行させると、室内に流入してくる外氣に含まれている一酸化炭素濃度は5~100 ppmであったが、熱交換器を作動させると1 ppm以下となった。この時の浄化箱④の空氣温度は80~90°Cであった。

又、この外氣には約6 ppmの亜硫酸ガス及び2 ppmの二酸化窒素が含まれていたが、浄化箱④を通じた後には亜硫酸ガスは0.1 ppm以下、二酸化窒素が1.2 ppm以下になっていた。

次に該装置を装着した乗用車を長期に亘つて走行し、耐久性をテストした所、2000 km走行後でも浄化性能には何ら変化はなかつた。しかし、フィルター、浄化箱①を外

-19-

らで4時間、500°Cで8時間熱処理し、ヘニカム重量に対し約15%のアルミナを付着せしめた。次いで塩化パラジウム2.5%塩酸0.5%規定水溶液に浸漬し、塩化パラジウムを含浸せしめた後PH10のホルマリン8%水溶液で還元し、150°Cで約20時間酸索20%、窒素80%のガスを流しながら熱処理した。

一酸化炭素約50 ppmを含有せしめた空氣を80~85°Cに加熱し、0.8 m<sup>3</sup>/minの流量に調整して該ヘニカムを通過せしめた所、一酸化炭素は1 ppm以下となった。

### 実施例 8

実施例1で得た活性炭担持マangan酸化物300gと、活性炭「ビツツバークGAL」(オルガノ製10~32メッシュ)500gを第1図の浄化箱①に充填し、その先に円筒形のフィルターを装着し、自動車の前方下部に設置した。又、エンジンルームのラジエーター冷却水の一部を小型熱交換器を循環する様にし、そのすぐ後方に実施例2で用

-18-

して走行した所、僅か300mの走行によつて5~20ppmの一酸化炭素が流入してくる様になつた。

#### 実施例 4

実施例1で用いた活性炭を先ず粉碎し、150~200メッシュのものを選別した後過マンガン酸カリウム水溶液に浸漬し、同様にして活性炭担持マンガン酸化物を得た。一方50~200メッシュの活性アルミナを実施例2と同様の方法でペラジウムを付着せしめた。

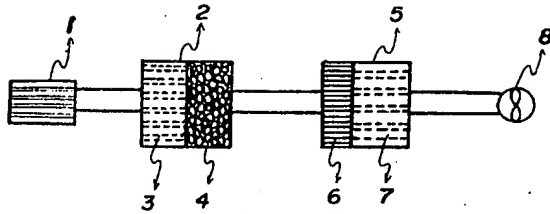
細孔断面が一边2.5mmの正方形であり、壁の厚みが約0.8mm、全体の形状が75×75×80mmの直方体であるブラスチック製ヘニカムにエポキシ系接着剤を薄く塗布し、上記活性炭及びアルミナを付着せしめたヘニカムを夫々9ヶ宛製作した。実施例8に於ける粒状活性炭担持マンガン酸化物の代りに該ヘニカム状フィルターを、又、コージユライト製ヘニカムの代りに触媒付着ブラステチック性ヘニカムを9ヶ宛使用し、実施

例8と同様の構成で乗用車に設置した。但し空気の流通経路は室内循環系とし、乗用車の室内(容積約23m<sup>3</sup>)を一酸化炭素100ppmを含む空気で満たした後、0.8m<sup>3</sup>/minの処理量で浄化装置を起動させた所、10分後には一酸化炭素の濃度は1ppm以下に減少した。なお一酸化炭素の濃度は畑場製作所製大気中一酸化炭素測定装置APMA-10を用いて測定した。

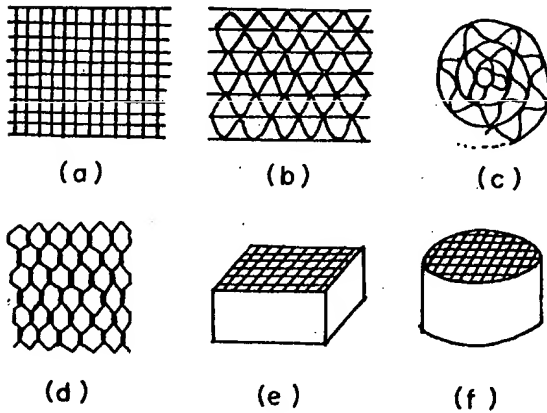
#### 4.図面の簡単な説明

第1図は本発明装置の1構成例を示し、第2図はヘニカム状構造物の形状例を示し、第3図はこれらヘニカムに活性炭担持マンガン酸化物或いは担体付貴金属触媒が付着している様子を示したものである。第4図及び第5図は本発明装置を自動車に装着する場合の配置例を示す。

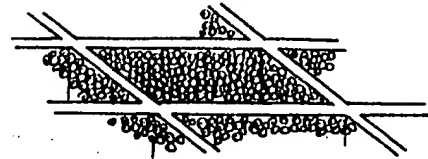
出願人 鐘紡株式会社  
代理人 弁理士 水口 孝一



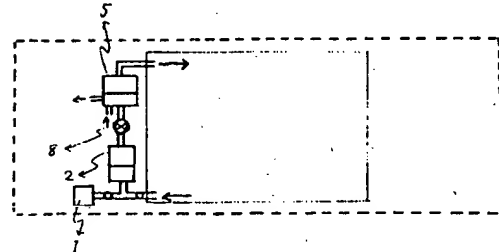
第1図



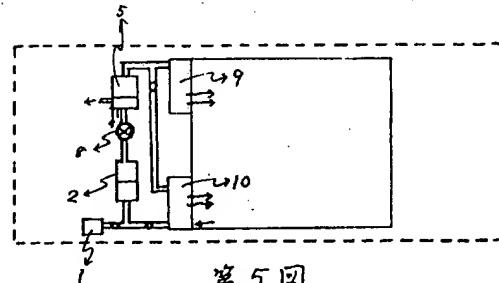
第2図



第3図



第4図



第5図

手続補正書(自発)

昭和48年10月7日

6. 添付書類の目録

- |          |    |
|----------|----|
| (1) 明細書  | 1通 |
| (2) 図面   | 1通 |
| (3) 願書副本 | 1通 |
| (4) 委任状  | 1通 |

7. 前記以外の発明者

住所 シホウトウケンシヤク 大阪市城東区西島野5丁目8番地  
氏名 コシマ 小嶋 突  
住所 セツフ レンリョウカニカン 大阪府摂津市千里丘東1丁目13番1号  
氏名 シラベ 白根 克司  
住所 セツフ レンリョウカニカン 大阪府摂津市千里丘東1丁目13番1号  
氏名 ウメザキ 梅沢 廣司

以上

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1. 事件の表示

昭和48年特許願第871,115号

2. 発明の名称

自動車室内空気の浄化方法及び装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都葛飾区堤通3丁目3番26号

名称 (095) 雄紡株式会社

代表者 伊藤 洋二

4. 代理人

居所 大阪市都島区友通町1丁目3番80号

雄紡株式会社本社内

氏名 (6180) 弁理士 水口 孝

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の内容

「明細書の序言。(内容に変更なし)」